



PCT WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro
INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

| | | |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| (51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : C08K 7/00, 9/02, B41M 5/26 | A1 | (11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 98/03583 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 29. Januar 1998 (29.01.98) |
| (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP97/03812 (22) Internationales Anmeldedatum: 16. Juli 1997 (16.07.97) (30) Prioritätsdaten: 196 29 675.7 23. Juli 1996 (23.07.96) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): MERCK PATENT GMBH [DE/DE]; Postfach, D-64271 Darmstadt (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): SOLMS, Hans-Jürgen [DE/DE]; Rheinstrasse 33 A, D-64319 Pfungstadt (DE). KIESER, Manfred [DE/DE]; Händelstrasse 39, D-64291 Darmstadt (DE). (74) Gemeinsamer Vertreter: MERCK PATENT GMBH; Postfach, D-64271 Darmstadt (DE). | (81) Bestimmungsstaaten: BR, CN, JP, KR, MX, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i> | |
| (54) Title: LASER-MARKABLE PLASTICS (54) Bezeichnung: LASERMARKIERBARE KUNSTSTOFFE (57) Abstract <p>The invention concerns laser-markable plastics characterized in that, as absorber material, they contain a mixture of pigments giving a pearly lustre or non-lustrous metal oxide-coated mica pigments and inorganic flake-like substrates.</p> (57) Zusammenfassung <p>Die vorliegende Erfindung betrifft lasermarkierbare Kunststoffe, die sich dadurch auszeichnen, daß sie als Absorbermaterial ein Gemisch aus Periglanzpigmenten bzw. nicht glänzenden Metalloxid-beschichteten Glimmerpigmenten und anorganischen plättchenförmigen Substraten enthalten.</p> | | |

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

| | | | | | | | |
|----|------------------------------|----|--------------------------------------|----|----------------------------------------------------|----|-----------------------------------|
| AL | Albanien | ES | Spanien | LS | Lesotho | SI | Slowenien |
| AM | Armenien | FI | Finnland | LT | Litauen | SK | Slowakei |
| AT | Österreich | FR | Frankreich | LU | Luxemburg | SN | Senegal |
| AU | Australien | GA | Gabun | LV | Lettland | SZ | Swasiland |
| AZ | Aserbaidschan | GB | Vereinigtes Königreich | MC | Monaco | TD | Tschad |
| BA | Bosnien-Herzegowina | GE | Georgien | MD | Republik Moldau | TG | Togo |
| BB | Barbados | GH | Ghana | MG | Madagaskar | TJ | Tadschikistan |
| BE | Belgien | GN | Guinea | MK | Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien | TM | Turkmenistan |
| BF | Burkina Faso | GR | Griechenland | ML | Mali | TR | Türkei |
| BG | Bulgarien | HU | Ungarn | MN | Mongolei | TT | Trinidad und Tobago |
| BJ | Benin | IE | Irland | MR | Mauretanien | UA | Ukraine |
| BR | Brasilien | IL | Israel | MW | Malawi | UG | Uganda |
| BY | Belarus | IS | Island | MX | Mexiko | US | Vereinigte Staaten von Amerika |
| CA | Kanada | IT | Italien | NE | Niger | UZ | Usbekistan |
| CF | Zentralafrikanische Republik | JP | Japan | NL | Niederlande | VN | Vietnam |
| CG | Kongo | KE | Kenia | NO | Norwegen | YU | Jugoslawien |
| CH | Schweiz | KG | Kirgisistan | NZ | Neuseeland | ZW | Zimbabwe |
| CI | Côte d'Ivoire | KP | Demokratische Volksrepublik Korea | PL | Polen | | |
| CM | Kamerun | KR | Republik Korea | PT | Portugal | | |
| CN | China | KZ | Kasachstan | RO | Rumänien | | |
| CU | Kuba | LC | St. Lucia | RU | Russische Föderation | | |
| CZ | Tschechische Republik | LI | Liechtenstein | SD | Sudan | | |
| DE | Deutschland | LK | Sri Lanka | SE | Schweden | | |
| DK | Dänemark | LR | Liberia | SG | Singapur | | |
| EE | Estland | | | | | | |

Lasermarkierbare Kunststoffe

Die vorliegende Erfindung betrifft lasermarkierbare Kunststoffe, die sich dadurch auszeichnen, daß sie als Absorbermaterial ein Gemisch aus
5 Perlglanzpigmenten bzw. nicht glänzenden Metalloxid-beschichteten
Glimmerpigmenten und anorganischen plättchenförmigen Substraten
enthalten.

Die Kennzeichnung von Produktionsgütern wird in fast allen Industrie-
10 zweigen zunehmend wichtiger. So müssen häufig zum Beispiel Produk-
tionsdaten, Verfallsdaten, Barcodes, Firmenlogos, Seriennummern etc.
aufgebracht werden. Derzeit werden diese Markierungen überwiegend mit
konventionellen Techniken wie Drucken, Prägen, Stempeln und Etikettie-
ren ausgeführt. Wachsende Bedeutung gewinnt aber die berührungslose,
15 sehr schnelle und flexible Markierung mit Lasern, insbesondere bei Kunst-
stoffen. Mit dieser Technik ist es möglich graphische Beschriftungen, wie
z.B. Barcodes, mit hoher Geschwindigkeit auch auf eine nicht plane Ober-
fläche aufzubringen. Da sich die Beschriftung im Kunststoffkörper selbst
befindet, ist sie dauerhaft und abriebbeständig.

20 Viele Kunststoffe, wie z.B. Polyolefine, lassen sich bisher nur schwierig
oder überhaupt nicht mit Laser markieren. Ein CO₂-Laser, der Licht im
Infrarotbereich bei 10,6 µm aussendet, bewirkt bei Polyolefinen selbst bei
sehr hohen Leistungen nur eine schwache, kaum lesbare Markierung, da
25 der Absorptionskoeffizient der zu verarbeitenden Kunststoffe bei diesen
Wellenlängen nicht hoch genug ist, um einen Farbumschlag im polymeren
Material zu induzieren. Der Kunststoff darf das Laserlicht nicht völlig re-
flektieren oder durchlassen, da es dann zu keiner Wechselwirkung kommt.
Es darf aber auch nicht zu einer starken Absorption kommen, da in diesem
30 Fall der Kunststoff verdampft und nur eine Gravur zurückbleibt. Die Ab-
sorption der Laserstrahlen und somit die Wechselwirkung mit der Materie
ist abhängig von dem chemischen Aufbau des Kunststoffes und der ver-
wendeten Wellenlänge des Lasers. Vielfach ist es notwendig, damit Kunst-
stoffe laserbeschriftbar werden, entsprechende Zusatzstoffe, z.B. Absor-
35 ber, zuzugeben.

Aus dem Artikel "Pearl Lustre Pigments-Characteristics und Functional Effects" in Speciality Chemicals, Mai 1982, Vol.2, Nr. 2 ist die Verwendung von Perlglanzpigmenten für die Lasermarkierung bekannt. Perlglanzpigmente haben aber den Nachteil, daß sie die koloristische Beschaffenheit des Kunststoffes sehr stark verändern, was oft unerwünscht ist.

In der DE-PS-29 36 926 werden Kunststoffe mit Hilfe verfärbbarer Füllstoffe markiert.

Aus der DE-OS 29 36 926 ist bekannt, die Beschriftung eines polymeren Materials mittels Laserlicht dadurch zu erzielen, daß man dem Kunststoff einen sich bei der Einwirkung von Energiestrahlung verfärbenden Füllstoff wie Ruß oder Graphit beimischt.

Die für die Lasermarkierung bekannten Füllstoffe besitzen aber entweder den Nachteil, daß sie den zu beschriftenden Kunststoff nachhaltig einfärben und folglich die Laserbeschriftung, die üblicherweise eine dunkle Schrift auf einem helleren Untergrund ist, dann nicht mehr ausreichend kontrastreich, d.h. lesbar, ist oder daß, wie z.B. bei Kaolin, die Markierung sehr schwach ist und erst bei hohen Einsatzmengen des Zuschlagstoffes gut sichtbar wird.

Bei der Lasermarkierung von Polyethylen z.B. findet man eine Abhängigkeit des Kontrastes einer Markierung von der Energiedichte des Lasers, in dem Sinne, daß mit höherer Energiedichte dunklere Markierungen erhalten werden. In Polypropylen, das bei niedrigen Energiedichten im allgemeinen helle Markierungen ergibt, sind nur bei recht hohen Energiedichten auch etwas dunklere Markierungen erzielbar.

Mit den aus dem Stand der Technik bekannten Absorptionsmitteln sind insbesondere bei mittleren Helligkeiten von Einfärbungen (L-Werte zwischen 10 und 80) nur schwer lesbare und keine zweifarbigen (helle und dunkle) Markierungen gleichzeitig möglich.

35

- Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es daher lasermarkierbare Kunststoffe zu finden, die unter Einwirkung von Laserlicht eine zweifarbige Lasermarkierung mit hohem Kontrast ermöglichen und bei entsprechender Wahl der Laserenergiedichten auf einer Einfärbung helle und dunkle Markierungen ermöglichen. Der Füllstoff bzw. das erfolgreiche Absorptionsmittel sollte dabei eine sehr helle neutrale Eigenfarbe bzw. die Eigenschaften des zu markierenden vorgefärbten Kunststoffes besitzen oder nur in geringen Mengen eingesetzt werden müssen.
- Überraschenderweise wurde gefunden, daß ein Gemisch aus Perlglanzpigmenten bzw. nicht glänzenden Metalloxid-beschichteten Glimmerpigmenten und anorganischen plättchenförmigen Substraten in mittleren Einfärbungen kontrastreiche, kantenscharfe und zweifarbige Markierungen ermöglichen.
- Gegenstand der Erfindung sind daher lasermarkierbare Kunststoffe, dadurch gekennzeichnet, daß die Kunststoffe ein Gemisch aus Perlglanzpigmenten bzw. nicht glänzenden Metalloxid-beschichteten Glimmerpigmenten und anorganischen plättchenförmigen Substraten in mittleren Einfärbungen enthalten.
- Durch den Zusatz dieses Pigmentgemisches in Konzentrationen von 0,5 bis 10 Gew.% bezogen auf das Kunststoffsystem, vorzugsweise 1 bis 5 Gew.% und insbesondere 1,5 bis 3 Gew.% wird bei der Lasermarkierung ein hoher Kontrast erreicht. Die Konzentration der Pigmente im Kunststoff ist allerdings abhängig von dem eingesetzten Kunststoffsystem und der Energiedichte des CO₂-Lasers. Der relativ geringe Pigmentanteil verändert das Kunststoffsystem unwesentlich und beeinflußt nicht dessen Verarbeitbarkeit. Das Pigmentgemisch aus Perlglanzpigment bzw. nicht glänzenden Metalloxid-beschichteten Glimmerpigmenten und anorganischen plättchenförmigen Substraten kann in nahezu allen denkbaren Verhältnissen eingesetzt werden. Mischungen aus 1 Teil Perlglanzpigment und 1-10 Teilen anorganischen plättchenförmigen Substraten, vorzugsweise 2-8 Teilen, insbesondere 3-5 Teilen der anorganischen plättchenförmigen Substrate haben sich als besonders geeignet erwiesen.

- Transparente Kunststoffe mit derartigen Pigmenten in Reineinfärbung dotiert zeigen weitgehend ein leicht metallisches Schimmern, behalten aber ihre Transparenz. Durch den Zusatz von 0,2 bis 10 Gew.%, vorzugsweise 0,5 bis 3 Gew.% an deckenden Pigmenten, wie z.B.
- 5 Titandioxid, kann dieser metallische Glanz bei Bedarf völlig überdeckt werden. Ferner können den Kunststoffen Farbpigmente zugesetzt werden, die farbliche Variationen jeder Art zulassen und gleichzeitig eine Beibehaltung der Lasermarkierung gewährleisten.
- 10 Die für die Markierung geeigneten anorganischen plättchenförmigen Substrate sind SiO₂-Flakes, Schichtsilikate wie geglühter und ungeglühter Glimmer, Glas, Talk, Kaolin oder Sericit, während als Glimmer besonders bevorzugt Muscovit, Biotit, Phlogopit, Vermiculit sowie auch synthetische Glimmer eingesetzt werden. Als Schichtsilikat wird vorzugsweise Glimmer
- 15 eingesetzt. Die Schichtsilikate weisen Teilchengrößen von 1 - 150 µm, vorzugsweise 5 - 60 µm, auf.
- Alle bekannten Perlglanzpigmente können als Absorbermaterial verwendet werden, wie sie z.B. in den deutschen Patenten und Patentanmeldungen
- 20 14 67 468, 19 59 998, 20 09 566, 22 14 545, 22 15 191, 22 44 298, 23 12 331, 25 22 572, 31 37 808, 31 37 809, 31 51 343, 31 51 354, 31 51 355, 32 11 602, 32 35 017 und 38 42 330 beschrieben sind. Besonders bevorzugt werden jedoch Perlglanzpigmente auf Basis von mit Metalloxiden, insbesondere Titandioxid und/oder Eisenoxid, beschichteten
- 25 Glimmerschuppen eingesetzt. Nicht glänzende mit Metalloxiden beschichtete Glimmerpigmente sind aus DE 43 40 146 und DE 19 546 058 bekannt.
- Als Absorbermaterial kann auch eine Kombination aus einem Gemisch
- 30 verschiedener Schichtsilikate bzw. ein oder mehreren Perlglanzpigmenten eingesetzt werden.
- Alle bekannten Kunststoffe wie sie z.B. im Ullmann, Bd. 15, S. 457 ff., Verlag VCH beschrieben werden, können für die Lasermarkierung
- 35 Anwendung finden. Geeignete Kunststoffe sind z.B. Polyethylen (PE),

Polypropylen (PP), Polyester, Polyphenylenoxid, Polyacetal, Polybutylen-terephthalat, Polymethylmethacrylat, Polyvinylacetal, Acrylnitril-Butadien-Styrol (ABS), Acrylnitril-Styrol-Acrylester (ASA), Polycarbonat, Polyethersulfon, Polyetherketone und ihre Copolymere und/oder deren Mischungen.

5 Insbesondere geeignet sind Polyolefine aufgrund ihrer mechanischen Eigenschaften und den kostengünstigen Verarbeitungsmethoden.

Vorzugsweise werden PE-HD, PE-LD, PE-LLD und PP sowie PE- und PP-Copolymere eingesetzt.

10

Die Einarbeitung des Pigmentgemisches in den Kunststoff erfolgt, indem das Kunststoffgranulat mit dem Schichtsilikat und Perlglanzpigment mischt. Die beiden Pigmente können einzeln, gleichzeitig oder nacheinander, oder als Gemisch zugegeben werden. Anschließend wird der pig-
15 mente Kunststoff dann unter Wärmeeinwirkung verformt. Dem Kunststoffgranulat können bei der Einarbeitung der Pigmente gegebenenfalls Haftmittel, organische polymerverträgliche Lösungsmittel, Stabilisatoren und/oder unter den Arbeitsbedingungen temperaturstabile Tenside zugesetzt werden. Die Herstellung der Kunststoffgranulat/Pigment-Mischung erfolgt
20 in der Regel so, daß in einem geeigneten Mischer das Kunststoffgranulat vorgelegt, mit eventuellen Zusätzen benetzt wird und danach die Pigmente bzw. das Pigmentgemisch zugesetzt und untergemischt werden. Die so erhaltene Mischung kann dann direkt in einem Extruder oder einer Spritzgießmaschine verarbeitet werden. Die bei der Verarbeitung gebildeten
25 Formkörper zeigen meist eine sehr homogene Verteilung der Pigmente. Auch in Form von Masterbatches läßt sich das Pigmentgemisch zur Einfärbung von thermoplastischen Kunststoffen einsetzen. Auf diese Weise lassen sich auch die höchsten Anforderungen an die Pigmentdispersion erfüllen. Zuletzt findet die Lasermarkierung, vorzugsweise mit
30 einem CO₂-Laser, statt.

Die Beschriftung mit dem Laser erfolgt derart, daß der Probenkörper in den Strahlengang eines gepulsten Lasers, vorzugsweise eines CO₂-Lasers gebracht wird. Ferner ist eine Beschriftung mit einem Nd-YAG-
35 oder einem Excimer-Laser möglich. Jedoch sind auch mit anderen

herkömmlichen Lasertypen, die eine Wellenlänge in einem Bereich hoher Absorption des verwendeten Pigments aufweisen, die gewünschten Ergebnisse zu erzielen. Der erhaltene Farbton und die Farbtiefe werden durch die Laserparameter, wie die Bestrahlungszeit und Bestrahlungsleistung, bestimmt. Niedrige Energiedichten führen im pigmentierten Kunststoffsystem zu hellen Markierungen, während hohe Energiedichten zu dunklen Markierungen führen. Die Leistung der verwendeten Laser hängt von der jeweiligen Anwendung ab und kann im Einzelfall vom Fachmann ohne weiteres ermittelt werden.

Die Verwendung des erfindungsgemäßen pigmentierten Kunststoffes kann auf allen Gebieten erfolgen, wo bisher übliche Druckverfahren zur Beschriftung von Kunststoffen eingesetzt werden. Beispielsweise können Formkörper aus dem erfindungsgemäßen Kunststoff in der Elektro-, Elektronik- und Kraftfahrzeugindustrie Anwendung finden. Die Kennzeichnung und Beschriftung von z.B. Kabeln, Leitungen, Zierleisten bzw. Funktionsteilen im Heizungs-, Lüftungs- und Kühlbereich oder Schalter, Stecker, Hebel und Griffe, die aus dem erfindungsgemäßen Kunststoff bestehen, können selbst an schwer zugänglichen Stellen mit Hilfe von Laserlicht markiert werden. Weiterhin kann das erfindungsgemäße Kunststoffsystem aufgrund seines geringen Schwermetallanteils bei Verpackungen im Lebensmittelbereich oder im Spielzeugbereich eingesetzt werden. Die Markierungen auf den Verpackungen zeichnen sich dadurch aus, daß sie wisch- und kratzfest, stabil bei nachträglichen Sterilisationsprozessen, hygienisch rein beim Markierungsprozeß aufbringbar sind. Komplette Etikettenbilder können dauerhaft auf die Verpackung für ein Mehrwegsystem aufgebracht werden. Ein weiteres wichtiges Anwendungsgebiet für die Laserbeschriftung sind Kunststoffmarken zur individuellen Kennzeichnung von Tieren, sogenannte Cattle Tags oder Ohrmarken. Die Lasermarkierung von Kunststoffgegenständen bzw. Formkörpern, die aus dem erfindungsgemäßen Kunststoff bestehen, ist somit möglich.

Die nachfolgenden Beispiele sollen die Erfindung erläutern ohne sie jedoch zu begrenzen. Die Rezepturangaben sind in Gewichtsprozent angegeben und beziehen sich auf das bereits eingefärbte Material (Kunststoff + Pigment).

5

Beispiele

Beispiel 1

10

Ein blaugrünes PE-HD-Granulat wird mit 0,3 % Iridin 120 (mit TiO_2 beschichtetes Glimmerpigment der Teilchengröße 5-20 μm der Fa. E. Merck, Darmstadt) und 1,5 % Iridin LS 800 (Glimmerpulver mit Teilchen $< 15 \mu\text{m}$) pigmentiert und auf einer Spritzgießmaschine verarbeitet. Das erhaltene Formteil (Plättchen) wird anschließend mit einem CO_2 -Laser beschriftet. Das Plättchen zeigt bei einer Geometrie von $45^\circ/0^\circ$ folgende Lab-Werte: $L = 55,3$; $a = -46,5$; $b = -12,7$.

15

Die Markierung mit dem CO_2 -Laser zeigt bei niedriger Energiedichte ($\sim 2 \text{ J/cm}^2$) eine deutliche helle Markierung und bei einer Energiedichte von 14 J/cm^2 eine dunkle Markierung.

20

Beispiel 2

25

Ein blaues PE-HD-Granulat, das mit 0,5 % Iridin 100 Silberperl (mit TiO_2 beschichtetes Glimmerpigment der Teilchengröße 10-60 μm der Fa. E. Merck, Darmstadt) perglänzend eingefärbt ist, wird durch Zusatz von 2,5 % Iridin LS 800 im Spritzguß verarbeitet. Der fertige Spritzling läßt sich je nach Energiedichte des Laserstrahls hell (Energiedichte $\sim 3 \text{ J/cm}^2$) bzw. grau (Energiedichte $\sim 12 \text{ J/cm}^2$) markieren. Die Farbe der Spritzlinge kann mit $L = 40,6$; $a = -17,5$; $b = -32,6$ bei einer Geometrie von $45^\circ/0^\circ$ gemessen werden.

30

35

Vergleichsbeispiel 1

5 Ein blaugrünes PE-Granulat wird mit 0,3 % Iridin 120 eingefärbt und anschließend auf einer Spritzgießmaschine verarbeitet. Das erhaltene Formteil (Plättchen) wird anschließend mit einem CO₂-Laser beschriftet. Mit zunehmender Energiedichte ($\sim 14 \text{ J/cm}^2$) des Lasers wird die Beschriftung immer dunkler.

10 Vergleichsbeispiel 2

Ein blaugrünes PE-Granulat wird mit 2 % Iridin LS 800 (Glimmerpulver mit Teilchen $< 15 \mu\text{m}$, geglüht) pigmentiert und auf einer Spritzgießmaschine verarbeitet. Die Markierung zeigt eine helle, von der Energiedichte nur wenig abhängige, Beschriftung ($2\text{-}14 \text{ J/cm}^2$).

15

Beispiel 3

20 Ein PP-Granulat (PP-HD, Stamylen PPH 10 der Fa. DSM) wird mit 0,5 % Iridin® 123, 1,5 % Iridin® LS 800 und 0,1 % PV Echtblau (Hoechst AG) pigmentiert und auf einer Spritzgußmaschine verarbeitet.

25 Beispiel 4

Analog Beispiel 3, aber
0,5 % Iridin® 123
0,5 % Iridin LS 800 und
30 0,1 % PV Echtblau

Beispiel 5

5 Analog Beispiel 3, aber
0,5 % Iriodin® LS 810 (TiO₂ auf Glimmer)
0,3 % Iriodin® LS 800
0,1 % PV Echtblau

Beispiel 6

10 Ein PE-Granulat (PE-HD, Hostalen GA 7260, Hoechst AG) wird mit 0,5 %
Iriodin® 502,
und 0,5 % Iriodin® LS 800 pigmentiert und auf einer Spritzgußmaschine
verarbeitet.

15

Beispiel 7

20 Analog Beispiel 6, aber
0,5 % Iriodin 502 (mit Fe₂O₃ beschichtetes Glimmerpigment)
1,0 % Iriodin LS 800

Beispiel 8

25 Analog Beispiel 7, aber
0,5 % Iriodin® 502
1,5 % Iriodin® LS 800

30

35

Die Beschriftung der Muster aus den Beispielen 3-8 erfolgte bei jeder Rezeptur jeweils mit 4 Energiedichten, Helle Markierungen wurden bei Energiedichten von 2,5 J/cm², 3,2 J/cm² und 7,2 J/cm² und dunkle Markierungen bei 9,3 J/cm² und 30,8 J/cm² erzielt.

5

Die kantenscharfen Markierungen zeichneten sich durch ihren hohen Kontrast aus und waren gut lesbar. Ein Aufschäumen des Kunststoffsystems wurde nicht beobachtet.

10

15

20

25

30

35

Patentansprüche

1. Lasermarkierbare Kunststoffe, dadurch gekennzeichnet, daß die Kunststoffe als Absorbermaterial ein Pigmentgemisch, bestehend aus Perlglanzpigmenten bzw. nicht glänzenden Metalloxid-beschichteten Glimmerpigmenten und anorganischen plättchenförmigen Substraten, enthalten.
5
2. Lasermarkierbare Kunststoffe nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Verhältnis Perlglanzpigment bzw. nicht glänzendes Metalloxid-beschichtetes Glimmerpigment und anorganischem plättchenförmigen Substrat im Pigmentgemisch 1:1 bis 1:10 beträgt.
10
3. Lasermarkierbare Kunststoffe nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das anorganische plättchenförmige Substrat Glimmer ist.
15
4. Lasermarkierbare Kunststoffe nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß das Perlglanzpigment bzw. das nicht glänzende Metalloxid beschichtete Glimmerpigment ein mit TiO_2 und/oder Fe_2O_3 beschichtetes Glimmersubstrat ist.
20
5. Lasermarkierbare Kunststoffe nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß der Anteil des Pigmentgemisches 0,5 bis 10 Gew.%, bezogen auf das Kunststoffsystem, beträgt.
25
6. Lasermarkierbare Kunststoffe nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Kunststoff Polyethylen oder Polypropylen ist.
30
7. Lasermarkierbare Kunststoffe nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie zusätzlich Farbpigmente enthalten.

8. Verwendung der lasermarkierbaren Kunststoffe nach Anspruch 1 als Material zur Herstellung von Formkörpern, die mit Hilfe von Lasern, insbesondere CO₂-Lasern, markiert werden.
- 5 9. Formkörper bestehend aus dem lasermarkierbaren Kunststoff nach Anspruch 1.

10

15

20

25

30

35

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 97/03812

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 6 C08K7/00 C08K9/02 B41M5/26

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 C08K B41M

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| A | WO 95 30546 A (MERCK PATENT GMBH ;ELASTOGRAN GMBH (DE); LINZMEIER RAINER (DE); KR) 16 November 1995 see example 1 see claims 1-12 | 1-9 |
| A | EP 0 607 597 A (NIPPON KAYAKU KK) 27 July 1994 see table 1 see claim 1 | 1-9 |

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

23 October 1997

Date of mailing of the international search report

10.11.97

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Siemens, T

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 97/03812

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| A | <p> DATABASE WPI Section Ch, Week 9320 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A89, AN 93-162039 XP002044354 & JP 05 092 657 A (POLYPLASTICS KK) , 16 April 1993 see abstract ----- </p> | 1-9 |

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 97/03812

| Patent document cited in search report | Publication date | Patent family member(s) | Publication date |
|-------------------------------------------|---------------------|----------------------------|---------------------|
| WO 9530546 A | 16-11-95 | DE 4415802 A | 09-11-95 |
| | | AU 2523995 A | 29-11-95 |
| | | EP 0797511 A | 01-10-97 |
| | | ZA 9503604 A | 05-12-95 |
| ----- | | | |
| EP 0607597 A | 27-07-94 | JP 6048042 A | 22-02-94 |
| ----- | | | |

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 97/03812

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 6 C08K7/00 C08K9/02 B41M5/26

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 6 C08K B41M

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

| Kategorie* | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile | Betr. Anspruch Nr. |
|------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------|
| A | WO 95 39546 A (MERCK PATENT GMBH ; ELASTOGRAN GMBH (DE); LINZMEIER RAINER (DE); KR) 16. November 1995 siehe Beispiel 1 siehe Ansprüche 1-12 --- | 1-9 |
| A | EP 0 607 597 A (NIPPON KAYAKU KK) 27. Juli 1994 siehe Tabelle 1 siehe Anspruch 1 --- -/- | 1-9 |

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung,

eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

A Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

23. Oktober 1997

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

10.11.97

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Siemens, T

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 97/03812

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

| Kategorie* | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile | Betr. Anspruch Nr. |
|------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------|
| A | <p>DATABASE WPI Section Ch, Week 9320 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A89, AN 93-162039 XP002044354 & JP 05 092 657 A (POLYPLASTICS KK) , 16.April 1993 siehe Zusammenfassung -----</p> | 1-9 |

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 97/03812

| Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument | Datum der Veröffentlichung | Mitglied(er) der Patentfamilie | Datum der Veröffentlichung |
|----------------------------------------------------|-------------------------------|-----------------------------------|-------------------------------|
| WO 9530546 A | 16-11-95 | DE 4415802 A | 09-11-95 |
| | | AU 2523995 A | 29-11-95 |
| | | EP 0797511 A | 01-10-97 |
| | | ZA 9503604 A | 05-12-95 |
| ----- | | | |
| EP 0607597 A | 27-07-94 | JP 6048042 A | 22-02-94 |
| ----- | | | |